



①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 42 16 122 A 1**

⑤① Int. Cl.⁵:
C 01 G 23/053

②① Aktenzeichen: P 42 16 122.3
②② Anmeldetag: 15. 5. 92
④③ Offenlegungstag: 18. 11. 93

DE 42 16 122 A 1

⑦① Anmelder:
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

⑦② Erfinder:
Bütje, Kai, Dipl.-Chem. Dr., 4100 Duisburg, DE;
Kischkewitz, Jürgen, Dipl.-Chem. Dr., 4030 Ratingen,
DE

⑤④ Verfahren zur Herstellung von hochreinem Titandioxid

⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von hochreinem Titandioxid mit Rutil- oder Anatasstruktur durch Umsetzung von Titanetrahalogeniden mit wäßriger Schwefelsäurelösung, Hydrolyse der resultierenden Titanylsulfatlösung und Kalzinierung des Hydrolysates.

DE 42 16 122 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von hochreinem Titandioxid mit Rutil- oder Anatasstruktur durch Umsetzung von Titanettrahalogenen mit wäßriger Schwefelsäurelösung, Hydrolyse der resultierenden Titanylsulfatlösung und Kalzinierung des Hydrolysates.

Die technische Herstellung von Titandioxid erfolgt entweder nach dem Sulfatprozeß, bei dem Ilmenit und/oder titanhaltige Schlacken mit Schwefelsäure aufgeschlossen, die erhaltenen Titanylsulfatlösungen einer Hydrolyse und die ausgefallenen Oxidhydrate einer Kalzination unterworfen werden, oder nach dem Chloridverfahren, bei dem natürlicher oder synthetischer Rutil mit Kohlenstoff und Chlor zu Titanettrachlorid umgesetzt wird, welches anschließend mit einem sauerstoffhaltigen Gas zu Titandioxid verbrannt wird.

Ein Großteil der Titandioxid-Weltproduktion wird zur Herstellung von Pigmenten verwendet. Daneben kommt Titandioxid in zunehmenden Maße auch für nichtpigmentäre Anwendungen in Betracht.

Bei vielen Anwendungen von Titandioxid kommt es auf besondere chemische Reinheit des Titandioxids an. Ein Beispiel ist die Verwendung von TiO_2 für die Herstellung von Bariumtitanat, das in der Elektrokeramik vielfältigste Einsatzmöglichkeiten findet. Auf dessen elektrische Eigenschaften wirken sich bereits Spuren metallischer Verunreinigungen störend aus.

Die nach dem Sulfatverfahren erhaltenen Rutil- und Anatasprodukte genügen höchsten Reinheitsansprüchen in der Regel erst nach relativ aufwendigen Verfahrensmodifikationen und/oder zusätzlichen Reinigungsschritten.

Andererseits sind Titanettrahalogene, insbesondere TiCl_4 , destillativ relativ leicht von Schwermetallverunreinigungen zu befreien. Der Chloridprozeß ist jedoch nicht imstande, Titandioxid in der Anatasmodifikation zu liefern. Gerade diese Modifikation wird aber für die Herstellung von Papieren, Katalysatoren und Kosmetika bevorzugt.

In EP-A-0 424 058 wird ein Verfahren beschrieben, wonach Titanettrahalogene, beispielsweise TiCl_4 , mit überschüssiger, etwa 70%iger Schwefelsäure umgesetzt werden, wobei Titanylsulfat gebildet und zur Kristallisation gebracht wird. Dieses wird abfiltriert, in Wasser gelöst und der Hydrolyse und Kalzination unterworfen, die je nach den Reaktionsbedingungen zu Titandioxid der Rutil- oder Anatasmodifikation führt. Das Verfahren ist jedoch sehr umständlich und aufwendig, da eine zweimalige Filtration — sowohl des Titanylsulfats als auch des TiO_2 -Hydrats — durchgeführt werden muß. Zudem ist der Löseprozeß von einmal auskristallisiertem Titanylsulfat, wie allgemein bekannt, sehr zeitaufwendig. Schließlich erschwert die bei der Filtration des Titanylsulfats in wechselnden Mengen am Filterkuchen anhaftende schwefelsäurehaltige Mutterflüssigkeit die Einstellung der für die Hydrolyse erforderlichen Bedingungen. Insbesondere können infolge Kristallisation aus einer Lösung relativ hoher H_2SO_4 -Konzentration beträchtliche Mengen H_2SO_4 am Filterkuchen anhaften, so daß zum einen die Säurezahl sehr hoch ist, was sich ungünstig auf die Hydrolyse auswirkt, und zum anderen die Löslichkeit des Filterkuchens sinkt.

Aufgabe war es daher, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, das es gestattet, hochreines Titandioxid sowohl in der Rutil- als auch der Anatasmodifikation in einer einfachen Prozeßführung zur Verfügung zu stellen.

Diese Aufgabe konnte mit dem erfindungsgemäßen Verfahren gelöst werden.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von hochreinem Titandioxid durch Umsetzung von Titanettrahalogenuid mit Schwefelsäure, Hydrolyse der erhaltenen Titanylsulfatlösung und Kalzinierung des Hydrolysats, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß die Umsetzung zwischen Titanettrahalogenuid und wäßriger 20–40 Gew.-%iger Schwefelsäure derart durchgeführt wird, daß eine Kristallisation von Titanylsulfat unterbleibt, der Halogenwasserstoff abgetrennt wird, die Lösung gegebenenfalls eingengt und filtriert wird und nach Einstellung eines Gewichtsverhältnisses von Schwefelsäure zu Titandioxid zwischen 1,7 und 2,0 und nach Einstellung einer Titandioxid-Konzentration zwischen 250 und 300 g/l hydrolysiert wird, das entstandene Titanoxidhydrat abfiltriert und zu Rutil oder Anatas kalziniert wird.

Insbesondere wird die Umsetzung mit Titanettrachlorid durchgeführt.

Bevorzugt wird die wäßrige Schwefelsäure in einer Konzentration von 25 bis 35 Gew.-% eingesetzt.

Für die Umsetzung von Titanettrahalogenuid zu Titanylsulfat beträgt die eingesetzte Schwefelsäuremenge bevorzugt zwischen 100 und 120% der für die Umsetzung stöchiometrisch erforderlichen Menge.

Die Umsetzung von Titanettrahalogenuid mit wäßriger Schwefelsäure erfolgt bevorzugt bei Temperaturen zwischen 20 und 70°C.

Der als Nebenprodukt bei der Umsetzung von Titanettrahalogenuid mit wäßriger Schwefelsäure abgespaltene Halogenwasserstoff kann mittels Durchleiten eines Gases, z. B. Luft, oder durch Einengen der Lösung, gegebenenfalls unter vermindertem Druck abgetrennt werden. Der Vorgang des Einengens kann mehrmals wiederholt werden, wobei die Lösung jeweils mit Wasser wieder verdünnt wird.

Die Abtrennung des Halogenwasserstoffes durch Gasdurchleiten oder Einengen erfolgt vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 20 und 80°C, besonders bevorzugt bei 50–70°C.

Bevorzugt wird die Abtrennung des Halogenwasserstoffes so lange durchgeführt, bis die Konzentration unter 5 Gew.-%, gerechnet als Chlorid und bezogen auf gelöstes Titandioxid, gefallen ist.

Die Konzentrationseinstellungen von Titandioxid und Schwefelsäure werden vorzugsweise unmittelbar vor der Hydrolyse durch Zugabe von Wasser und Schwefelsäure oder Oleum vorgenommen.

In der ersten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens wird ein Titanettrahalogenuid mit wäßriger Schwefelsäurelösung zur Reaktion gebracht. Unter den Titanettrahalogenen ist Titanettrachlorid wegen seines günstigen Preises, der einfachen großtechnischen Herstellung und der leichten destillativen Reinigung ($\text{Sdp.} = 136^\circ\text{C}$) am besten geeignet. Der gebildete Halogenwasserstoff bzw. Chlorwasserstoff wird durch Gasdurchleiten oder Einengen abgetrennt, übrig bleibt eine schwefelsaure, wäßrige Lösung von Titanylsulfat.

In einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens wird Titanettrachlorid zu wäßriger Schwefelsäurelö-

sung getropft, deren Konzentration zwischen 20 und 40, besonders bevorzugt 25 bis 35 Gew.-% beträgt. Die einzusetzende Schwefelsäuremenge liegt zwischen der stöchiometrisch erforderlichen Menge und 20% Überschuß, entsprechend einer Säurezahl zwischen 1,225 und 1,47, wenn als Säurezahl das Gewichtsverhältnis von gelösten Sulfationen, gerechnet als H_2SO_4 , zu gelösten Titanylionen, gerechnet als TiO_2 , bezeichnet wird. Dabei sind die Säurezahlen um so niedriger zu wählen, je höher die Schwefelsäure-Ausgangskonzentration liegt. Die Umsetzung kann prinzipiell bei beliebiger Temperatur durchgeführt werden; bevorzugt wird jedoch im Bereich zwischen 20 und 70°C gearbeitet, in dem die Umsetzung zum einen mit ausreichender Geschwindigkeit erfolgt und zum anderen die Titantetrachlorid-Verluste gering sind.

Die resultierende Titanylsulfatlösung muß von der Hauptmenge des gelösten Chlorwasserstoffs durch Gasdurchleiten oder Einengen befreit werden, um störende Einflüsse auf die Hydrolyse auszuschließen. Die zu hydrolysierende Lösung enthält bevorzugt nicht mehr als 5 Gew.-% Chlorid, bezogen auf TiO_2 . Die Abtrennung des Chlorwasserstoffs kann durch Durchleiten eines Gases, beispielsweise Luft, oder durch Einengen, gegebenenfalls unter vermindertem Druck, oder durch eine Kombination von Gasdurchleiten und Einengen erfolgen. Hierbei ist es von Vorteil, bei erhöhter Temperatur zu arbeiten, wobei die Temperatur jedoch nicht so hoch steigen darf, daß vorzeitig Hydrolyse einsetzt. Der bevorzugte Temperaturbereich liegt zwischen 20 und 80°C, der besonders bevorzugte Temperaturbereich zwischen 50 und 70°C. Der Vorgang des Einengens kann mehrmals wiederholt werden, wobei die Lösung jeweils mit Wasser wieder verdünnt wird.

Zur Erzielung guter Hydrolysateigenschaften ist es wünschenswert, die eingeeengte, weitgehend chloridfreie Lösung einer Klärfiltration zu unterziehen und den Schwefelsäureanteil, ausgedrückt durch die Säurezahl, durch die Zugabe von konzentrierter Schwefelsäure oder Oleum zu erhöhen. Dies erfolgt zweckmäßig unmittelbar vor der Hydrolyse, da höher konzentrierte, stärker schwefelsäurehaltige Titanylsulfatlösungen instabil gegen die Kristallisation von Titanylsulfat sind. Durch Zugabe von Wasser nach der Zugabe der Schwefelsäure oder des Oleums wird anschließend die gewünschte TiO_2 -Konzentration eingestellt.

Die Hydrolyse erfolgt in einem Konzentrationsbereich zwischen 250 und 300 g/l TiO_2 , bevorzugt 270 bis 290 g/l TiO_2 bei Säurezahlen zwischen 1,7 und 2,0, bevorzugt 1,8 bis 1,95, bei Temperaturen zwischen 100°C und dem Siedepunkt der Lösung. Sie kann in bekannter Weise sowohl als Eigenkeimhydrolyse als auch als Fremdkeimhydrolyse durchgeführt werden. Das ausgefallene Titandioxidhydrat wird abfiltriert, beispielsweise unter Verwendung von Moore- oder Drehfiltern. Überraschend wurde gefunden, daß die Reinheit des Produktes so hoch ist, daß auf eine reduzierende Bleiche im Gegensatz zum herkömmlichen Sulfatprozeß in der Regel verzichtet werden kann. Die als Filtrat anfallende verdünnte Schwefelsäure wird nach der Aufkonzentrierung in den Prozeß zurückgeführt. Das abfiltrierte Titandioxidhydrat, das eine Anatasstruktur aufweist, wird zu Anatas oder, in der Regel nach Zugabe von Rutilkeimen, zu Rutil kalziniert. Falls dies gewünscht wird, können noch zur Erzielung bestimmter Klinker- und Pigmenteigenschaften Einstellchemikalien, beispielsweise Alkalisalze, Aluminiumsalze oder Phosphate, vor der Kalzination zugesetzt werden.

Die Erfindung soll anhand der folgenden Beispiele näher erläutert werden.

Beispiel 1 (erfindungsgemäß)

Zu 1939 g 30 gew.-prozentiger H_2SO_4 in einem 3 l-Kolben mit mechanischem Rührer, Rückflußkühler und Thermometer wurden aus einem Tropftrichter innerhalb von 1,5 Stunden 1112 g TiCl_4 ohne äußere Wärmezufuhr oder Kühlung zugetropft, wobei sich die Mischung auf max. 46°C erwärmte. Die unter HCl-Entwicklung gebildete, klare, gelbe Lösung wurde am Rotationsverdampfer bei 60°C Badtemperatur bis fast zur Trockene eingeeengt, wieder mit Wasser aufgefüllt und der Prozeß mehrmals wiederholt, bis 6,5 l Destillat übergegangen waren. Nach der Filtration über Papierfilter resultierte eine klare, schwach gelbe Lösung mit 24,1 Gew.-% TiO_2 , 29,2 Gew.-% SO_4^{2-} und 1,0 Gew.-% Cl^- , entsprechend einer Säurezahl von 1,24.

937 ml (1526 g) der Lösung wurden mit 230 g 96 gew.-%iger H_2SO_4 versetzt, um die Säurezahl auf 1,84 zu erhöhen, und mit Wasser auf 1310 ml aufgefüllt, um eine TiO_2 -Konzentration von 281 g/l einzustellen.

1260 ml dieser Lösung wurden nach der Zugabe von Hydrolysekeimen 4,5 Stunden zum Sieden erhitzt, wobei zwischendurch 280 ml Verdünnungswasser zugesetzt wurden. Das Hydrolysat wurde abfiltriert und bei 130°C getrocknet. Es wurden 330 g (90% Ausbeute) eines feinteiligen Anatashydrolysates erhalten, dessen Analysendaten in Tab. 1 zusammengestellt sind.

50 g des Produktes wurden nach Zugabe von Rutilkeimen 1 Stunde bei 900°C kalziniert. Die Analysendaten des erhaltenen kalzinierten Produktes sind ebenfalls in Tab. 1 aufgeführt.

Tab. 1: Analysendaten zum Beispiel 1

	Hydrolysat	kalzinier- tes Produkt
Na [ppm]	1,5	11,5
Fe [ppm]	1	1
Nb [ppm]	<1	4,5
Cr [ppm]	<1	<1
V [ppm]	<1	<1
Cl [ppm]	95	<30
SO ₄ [%]	3,3	0,02
BET [m ² /g]	213	4,8
Teilchengrößenverteilung:		
D[4,3] ¹⁾ [µm]	0,89	9,25
Rutil [%]	-	99,8
Aufhellvermögen (AV) ²⁾	-	55 [375]
rel. Streuvermögen (S _{rel}) ³⁾	124	-
rel. Farbstich ⁴⁾	2,3; blau	3,4; gelb

1) Mittelwert der Volumenverteilung nach DIN 53 206,
gemessen mit Malvern Mastersizer

2) AV: nach DIN/ISO 787/24

3) S_{rel}: nach DIN/ISO 787/24

4) rel. Farbstich: nach DIN 55 981

Beispiel 2 (Vergleich)

Zu 2579 g 70 gew.-prozentiger H₂SO₄ in einem 6 l-Kolben mit Heizpilz, Rührer, Rückflußkühler und Thermometer wurden aus einem Tropftrichter bei 80°C innerhalb von 7,5 Stunden 1000 g TiCl₄ zugetropft. Die unter HCl-Entwicklung gebildete, klare, gelbe Lösung wurde mit 1559 g 25,5 gew.-prozentiger H₂SO₄ versetzt, um einen Gesamt-Schwefelsäuregehalt in der Lösung von ca. 50 Gew.-% einzustellen, und zum Sieden erhitzt. 75 Min. nach Erreichen der Rückflußtemperatur setzte die Kristallisation des Titanylsulfat-Dihydrats ein. Zur Vervollständigung der Kristallisation wurde die Mischung weitere 90 Min. bei der Rückflußtemperatur gehalten. Der resultierende dicke Kristallbrei mußte zwischenzeitlich mit weiteren 1000 g 50 gew.-prozentiger H₂SO₄ verdünnt werden, um rührbar zu bleiben.

Die Filtration, unter Anwendung von Druck, ergab 1748 g eines weißen Filterkuchens mit einem durch Verglühen zu TiO₂ bestimmten Gehalt an TiOSO₄ · 2 H₂O von 53,4%, entsprechend einer Ausbeute von 90,5%, bezogen auf eingesetztes TiCl₄.

Zur Herstellung einer möglichst konzentrierten wäßrigen Lösung wurden 1570 g des Filterkuchens mit 1100 g Wasser versetzt. Nach 48-stündigem Rühren bei Raumtemperatur und Abfiltrieren geringer ungelöster Anteile resultierten 2628 g einer fast farblosen, gesättigten Lösung mit 12,5 Gew.-% TiO₂, 30,3 Gew.-% SO₄²⁻ und 0,021 Gew.-% Cl⁻, entsprechend einer Säurezahl von 2,50.

1800 ml (2486 g) dieser Lösung wurden nach der Zugabe von Hydrolysekeimen 4,5 Stunden zum Sieden erhitzt. Das Hydrolysat wurde abfiltriert und bei 130°C getrocknet. Es wurden 255 g (82% Ausbeute) eines Anatashydrolysates erhalten, dessen Analysendaten in Tabelle 2 zusammengestellt sind.

50 g des Produktes wurden nach Zugabe von Rutilkeimen 1 Stunde bei 900°C kalzinert. Die Analysendaten des erhaltenen kalzinierten Produktes sind ebenfalls in Tabelle 2 aufgeführt.

Tab. 2: Analysendaten zum Beispiel 2

	Hydrolysat	kalzinier- tes Produkt	
Na [ppm]	7	30	5
Fe [ppm]	2	4,5	10
Nb [ppm]	<1	4,5	
Cr [ppm]	<1	<1	
V [ppm]	<1	1	15
Cl [ppm]	35	45	
SO ₄ [%]	9,3	0,21	20
BET [m ² /g]	134	1,7	
Rutil [%]	-	99,8	
Teilchengrößenverteilung:			25
D[4,3] ¹⁾ [μm]	2,96	3,34	
Aufhellvermögen (AV) ²⁾	-	32 [215]	
rel. Streuvermögen (S _{rel}) ³⁾	77	-	30
rel. Farbstich ⁴⁾	1,4	3,2	
	(gelbrot)	(gelb)	

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von hochreinem Titandioxid durch Umsetzung von Titantetrahalogeniden mit Schwefelsäure, Hydrolyse der erhaltenen Titanylsulfatlösung und Kalzinierung des Hydrolysates, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Umsetzung zwischen Titantetrahalogenid und wäßriger 20—40 gew.-%iger Schwefelsäure derart durchgeführt wird, daß eine Kristallisation von Titanylsulfat unterbleibt, der Halogenwasserstoff abgetrennt wird, die Lösung gegebenenfalls eingengt und filtriert wird und nach Einstellung eines Gewichtsverhältnisses von Schwefelsäure zu Titandioxid zwischen 1,7 und 2,0 und nach Einstellung einer Titandioxid-Konzentration zwischen 250 und 300 g/l hydrolysiert wird, das entstandene Titanoxidhydrat abfiltriert und zu Rutil oder Anatas kalziniert wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Titantetrahalogenid Titantetrachlorid ist.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Schwefelsäure in einer Konzentration von 25 bis 35 Gew.-% eingesetzt wird.
4. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Schwefelsäuremenge zwischen 100 und 120% der für die Umsetzung von Titantetrahalogenid zu Titanylsulfat stöchiometrisch erforderlichen Menge beträgt.
5. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung von Titantetrahalogenid mit wäßriger Schwefelsäure bei Temperaturen zwischen 20 und 70°C durchgeführt wird.
6. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der als Nebenprodukt bei der Umsetzung von Titantetrahalogenid mit wäßriger Schwefelsäure abgespaltene Halogenwasserstoff durch Einengen der Lösung oder mittels Durchleiten eines Gases, insbesondere Luft, abgetrennt wird.
7. Verfahren gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Gas bei einer Temperatur zwischen 20°C und 80°C, insbesondere zwischen 50 und 70°C durchgeleitet wird.
8. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Halogenwasserstoff auf eine Konzentration von unter 5 Gew.-%, gerechnet als Chlorid und bezogen auf gelöstes Titandioxid, abgetrennt wird.
9. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentrationseinstellungen von Titandioxid und Schwefelsäure unmittelbar vor der Hydrolyse durch Zugabe von Wasser und Schwefelsäure oder Oleum vorgenommen werden.

- Leerseite -